

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-346862

(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

H01M 8/10

(21)Application number : 2002-156326

(22)Date of filing : 29.05.2002

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(72)Inventor : SHIBATA SHINSUKE

KAYANO HIROSHI

NAGAI TATSU

NISHIHARA SHOJI

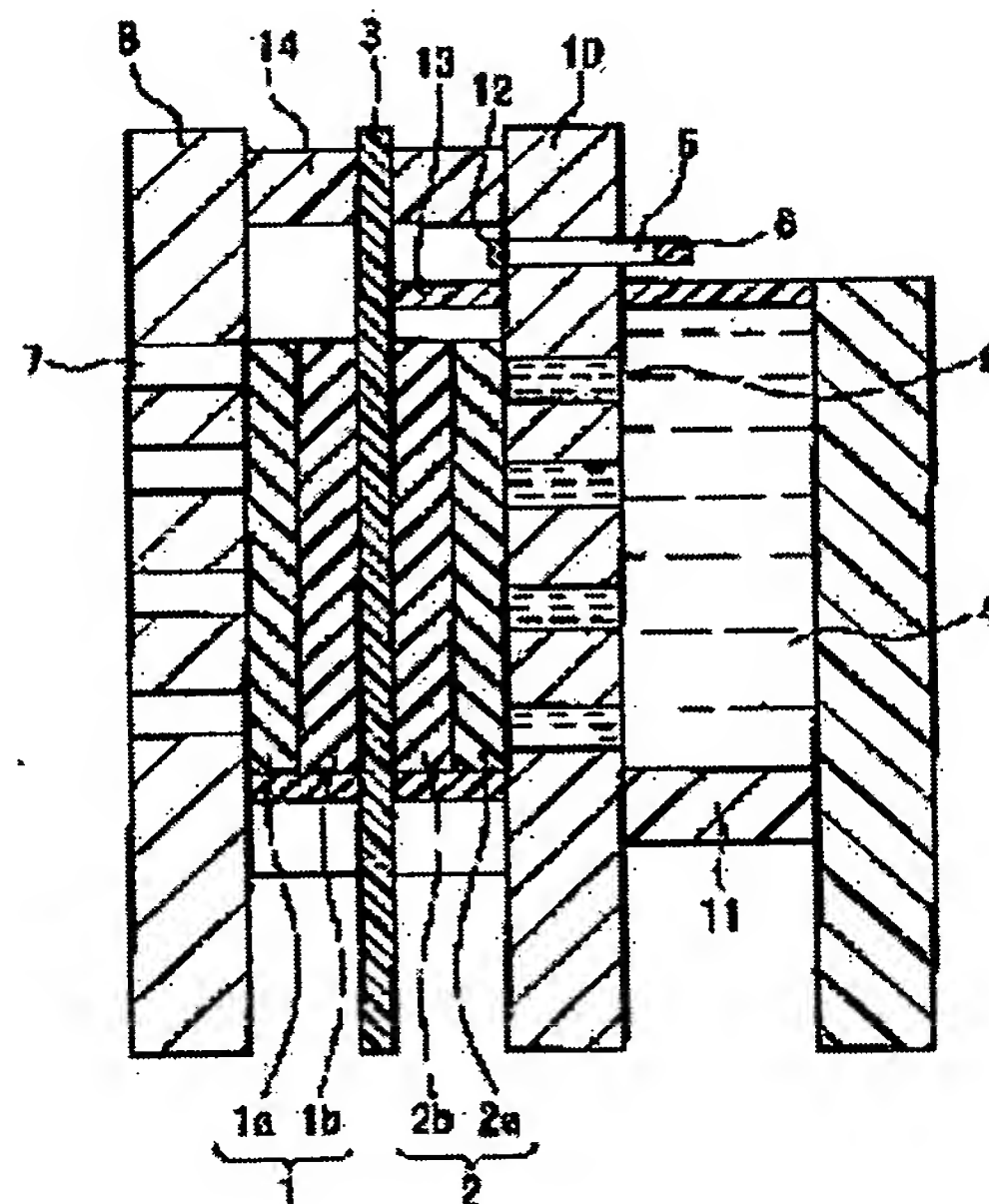
ARISHIMA YASUO

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell exhausting no harmful substance to the outside.

SOLUTION: This fuel cell is provided with a positive electrode 1 reducing oxygen, a negative electrode 2 oxidizing a fuel, an electrolyte layer 3 provided between the positive electrode 1 and the negative electrode 2, the fuel composed of methanol solution, and exhaust port 5 exhausting carbon dioxide formed by oxidizing the fuel 4. This fuel cell is formed with a means for providing catalyst as a means for oxidizing and removing formaldehyde, formic acid, and carbon monoxide, which are formed by incompletely oxidizing the fuel 4, in the exhaust port 5 and/or a means for providing adsorbent adsorbing them in the exhaust port 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-346862

(P2003-346862A)

(43) 公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマト* (参考)
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	S 5 H 0 2 6
8/10		8/10	5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-156326 (P2002-156326)

(22) 出願日 平成14年5月29日 (2002.5.29)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 柴田 進介

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

(72) 発明者 柏野 博志

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ

クセル株式会社内

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

ズ

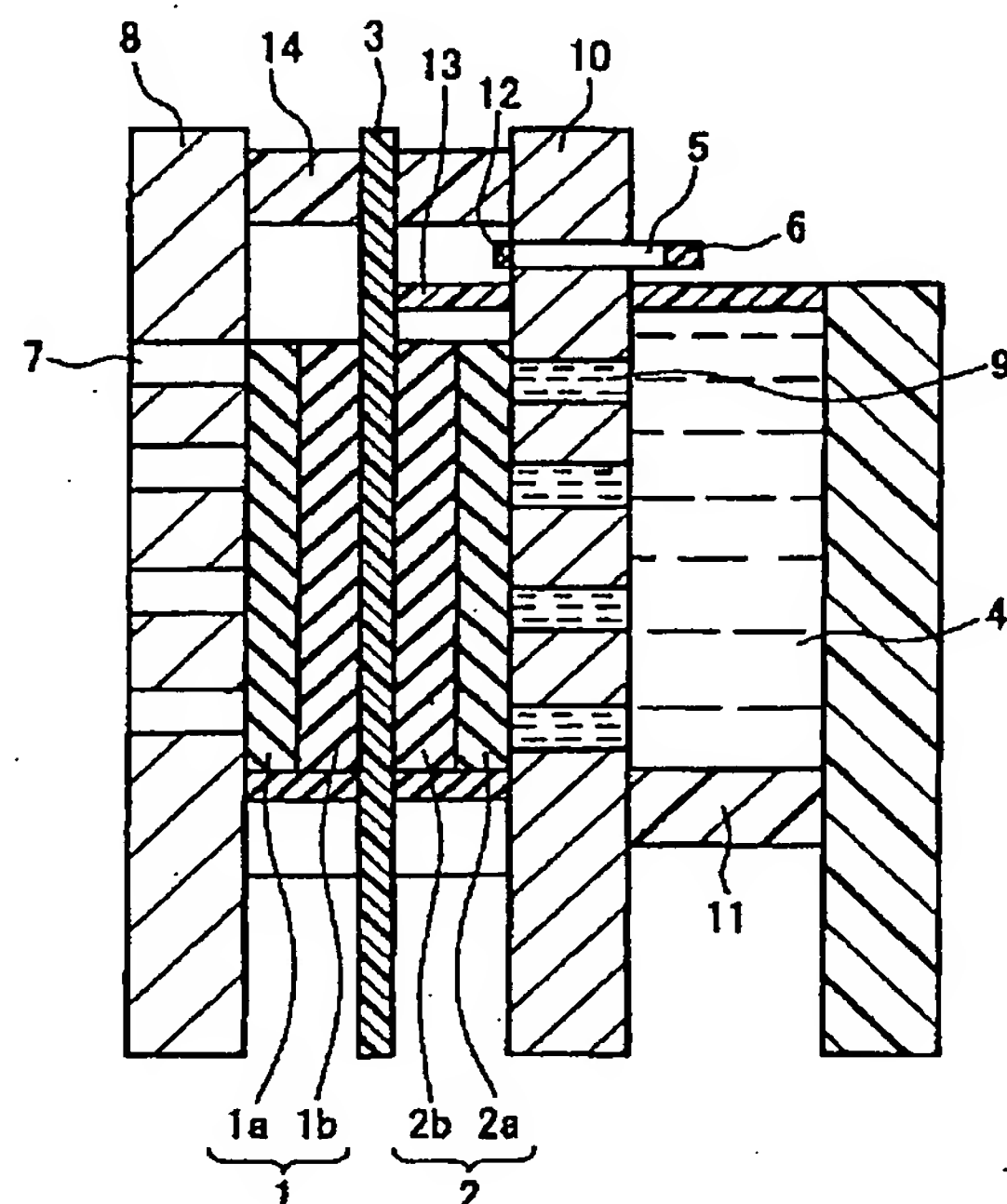
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 有害な物質を外部に排出しない燃料電池を提供する。

【解決手段】 酸素を還元する正極1と、燃料を酸化する負極2と、前記正極1と前記負極2との間に設けられた電解質層3と、メタノール水溶液からなる燃料4と、前記燃料4が酸化されることにより生成した二酸化炭素を排出する排出口5とを備え、前記燃料4が不完全に酸化されることにより生成したホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素等を除去する手段として、これらを酸化する触媒6を前記排出口5に設ける手段および/またはこれらを吸着する吸着剤を前記排出口5に設ける手段を備えた燃料電池とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層と、燃料と、前記燃料が酸化されることにより生成した物質を排出する排出口とを備えた燃料電池であって、前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を除去する手段を備え、前記手段が、前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を酸化する触媒を前記排出口に設ける手段、および前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を吸着する吸着剤を前記排出口に設ける手段よりなる群から選択された少なくとも一つの手段であることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記燃料がメタノールまたはエタノールであり、前記燃料が酸化されることにより生成した物質が二酸化炭素である請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】 前記触媒が、酸化物の表面に金、銀および白金族元素よりなる群から選択された少なくとも1種類の元素を担持したものである請求項1に記載の燃料電池。

【請求項4】 前記酸化物が、アルミニウム、チタン、マンガン、ケイ素、亜鉛、スズ、鉄、鉛、タングステン、セリウムおよび希土類元素よりなる群から選択された少なくとも1種類の元素の酸化物である請求項3に記載の燃料電池。

【請求項5】 前記触媒が、炭化タングステンの表面にニッケルおよびルテニウムよりなる群から選択された少なくとも1種類の元素を担持したものである請求項1に記載の燃料電池。

【請求項6】 前記吸着剤が、セピオライト、アタパルジャイトおよびゼオライトよりなる群から選択された少なくとも1種類からなる請求項1に記載の燃料電池。

【請求項7】 前記触媒が、請求項6に記載の吸着剤の表面に金、銀および白金族元素よりなる群から選択された少なくとも1種類の元素を担持したものである請求項1に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有害な物質を排出しないクリーンな燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、パソコン、携帯電話などのコードレス機器の普及に伴い、その電源である二次電池はますます小型化、高容量化が要望されている。現在、エネルギー密度が高く、小型軽量化が図れる二次電池としてリチウムイオン二次電池が実用化されており、ポータブル電源として需要が増大している。しかし、使用されるコードレス機器の種類によっては、このリチウム二次電池では未だ十分な連続使用時間を保証する程度までには至っていない。

【0003】 このような状況の中で、上記要望に応え得

る電池として燃料電池が考えられる。電解質に高分子電解質、正極活物質に空気中の酸素、負極活物質に燃料を用いる固体高分子型燃料電池は、リチウムイオン二次電池よりも高エネルギー密度が期待できる系として現在注目されている。その中でも、メタノール水溶液を液体燃料として用いるメタノール直接供給型燃料電池は、燃料供給法に毛管力等を利用することで外部の燃料供給装置を不要にできる点から小型化することが可能であり、ポータブル電源として期待されている。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記メタノール直接供給型燃料電池では、放電を行うことにより負極側でメタノールが酸化されて二酸化炭素を生じる反応が起こる。通常、この二酸化炭素は、負極側に設けた排出口から外部に排出される。ここで、メタノールが完全に酸化されてすべて二酸化炭素になれば問題はない。

20 【0005】 しかし、メタノールの一部が完全には酸化されない場合があり、そのために中間生成物としてホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素等の有害な物質を生じる場合がある。このような有害な物質を外部に排出することは避けなければならず、特にポータブル電源として燃料電池を用いる場合には、人体に対して有害な物質を燃料電池の外部に排出することは大きな問題となる。

【0006】 本発明は前記従来の問題を解決するためになされたものであり、有害な物質を外部に排出しない燃料電池を提供する。

【0007】

30 【課題を解決するための手段】 本発明の燃料電池は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層と、燃料と、前記燃料が酸化されることにより生成した物質を排出する排出口とを備えた燃料電池であって、前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を除去する手段を備え、前記手段が、前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を酸化する触媒を前記排出口に設ける手段、および前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を吸着する吸着剤を前記排出口に設ける手段よりなる群から選択された少なくとも一つの手段であることを特徴とする。

40 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を説明する。

50 【0009】 本発明の燃料電池は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層と、メタノールまたはエタノールからなる燃料と、前記燃料が酸化されることにより生成した二酸化炭素を排出する排出口とを備えた燃料電池であって、前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質であるホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素等を除去する手段を備え、前記手段が、前記燃料が不完全

に酸化されることにより生成した物質を酸化する触媒を前記排出口に設ける手段、および前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を吸着する吸着剤を前記排出口に設ける手段よりなる群から選択された少なくとも一つの手段である。

【0010】本発明は、燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を除去する手段を備えているため、有害な物質を燃料電池の外部に排出することはない。また、その除去手段が、前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を酸化する触媒を排出口に設ける手段、および／または前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を吸着する吸着剤を前記排出口に設ける手段という簡単な手段であるため、燃料電池の小型化を維持できる。

【0011】また、前記触媒は、酸化物の表面に金、銀および白金族元素よりなる群から選択された少なくとも1種類の元素を担持したものであることが好ましい。これらは触媒作用に優れているからである。

【0012】また、前記触媒に用いる酸化物は、アルミニウム、チタン、マンガン、ケイ素、亜鉛、スズ、鉄、鉛、タングステン、セリウムおよび希土類元素よりなる群から選択された少なくとも1種類の元素の酸化物であることが好ましい。その表面に担持した貴金属元素の触媒作用を十分に発揮させることができると共に、これらの酸化物自体も触媒作用を有するからである。

【0013】また、前記触媒は、炭化タングステンの表面にニッケルおよびルテニウムよりなる群から選択された少なくとも1種類の元素を担持したものであることが好ましい。これらも触媒作用に優れているからである。

【0014】また、前記吸着剤は、セピオライト、アタパルジャイトおよびゼオライトよりなる群から選択された少なくとも1種類からなることが好ましい。これらは吸着作用に優れているからである。

【0015】また、前記触媒は、前記吸着剤の表面に金、銀および白金族元素よりなる群から選択された少なくとも1種類の元素を担持したものであることが好ましい。これにより触媒作用と吸着作用とを同時に発揮できるからである。

【0016】前記正極は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層と、触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層とを積層して構成される。触媒層は酸素を電気化学的に還元する機能を有しており、その触媒には、例えば、白金微粒子や、鉄、ニッケル、コバルト、錫、ルテニウムまたは金などと白金との合金微粒子などが用いられる。また、上記触媒層には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂粒子やプロトン交換樹脂粒子が含まれる場合がある。プロトン交換樹脂粒子としては、例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂やスルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂、スルホン化ポリイミド樹脂などを用いることができる。

【0017】前記電解質層は、正極と負極の間の電解質兼セパレータとして機能し、電子伝導性を持たず、プロトンを輸送することが可能な材料により構成される。例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂膜、具体的には、デュボン社製の商品名“ナフィオン膜”、旭硝子社製の商品名“フレミオン膜”、旭化成工業社製の商品名“アシプレックス膜”などにより電解質層は構成される。その他では、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂膜、スルホン化ポリイミド樹脂膜、硫酸ドーブポリベンズイミダゾール膜、固体電解質として知られているリン酸ドーブSiO₂、高分子と固体電解質のハイブリッド、あるいは高分子および酸化物に酸性溶液を含浸したゲル電解質等を用いることができる。

【0018】前記負極は、例えば、拡散層と触媒層とからなり、燃料からプロトンを生成する機能、即ち燃料を電気化学的に酸化する機能を有している。負極に用いる触媒は、例えば、白金微粒子単独、あるいは白金とルテニウム、インジウム、イリジウム、スズ、鉄、チタン、金、銀、クロム、ケイ素、亜鉛、マンガン、モリブデン、タングステン、レニウム、アルミニウム、鉛、パラジウム、オスミウムとの合金微粒子等が用いられる。

【0019】また、負極で生成する二酸化炭素の排出口に、メタノールなどを酸化する過程で生じる中間生成物を二酸化炭素まで酸化することの可能な触媒あるいはそれらを吸着することが可能な物質を設置する。この中間生成物としては、ホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素等が該当する。

【0020】この中間生成物を酸化するための触媒としては、例えば、①白金単独、金単独、銀単独、インジウム単独またはイリジウム単独、あるいは②ルテニウム、インジウム、イリジウム、スズ、鉄、チタン、金、銀、クロム、ケイ素、亜鉛、マンガン、モリブデン、タングステン、レニウム、アルミニウム、鉛、パラジウムおよびオスミウムよりなる群から選択された少なくとも1種類の金属と白金との合金、あるいは③ルテニウム、インジウム、イリジウム、スズ、鉄、チタン、銀、クロム、ケイ素、亜鉛、マンガン、モリブデン、タングステン、レニウム、アルミニウム、鉛、パラジウムおよびオスミウムよりなる群から選択された少なくとも1種類の金属と金との合金、あるいは④ルテニウム、イリジウム、スズ、鉄、チタン、銀、クロム、ケイ素、亜鉛、マンガン、モリブデン、タングステン、レニウム、アルミニウム、鉛、パラジウムおよびオスミウムよりなる群から選択された少なくとも1種類の金属とインジウムとの合金、あるいは⑤ルテニウム、スズ、鉄、チタン、銀、クロム、ケイ素、亜鉛、マンガン、モリブデン、タングステン、レニウム、アルミニウム、鉛、パラジウムおよびオスミウムよりなる群から選択された少なくとも1種類の金属とイリジウムとの合金、あるいは⑥酸化物の表面、水酸化物の表面、ポリマー微粒子の表面、カーボン

の表面に上記①～⑤の物質を担持したもの、あるいは⑦ポリマー微粒子の表面に上記①～⑤の物質を吸着した後に焼成したもの、あるいは⑧炭化タングステンの表面にニッケル、ルテニウムを担持したもの等が挙げられる。

【0021】上記酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化鉛、希土類酸化物、酸化タングステン、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化銀、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化タンタル等が挙げられる。上記水酸化物としては、例えば、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化コバルト、水酸化スズ、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化ニッケル、水酸化マグネシウム、水酸化マンガン、水酸化ジルコニウム等が挙げられる。

【0022】上記ポリマー微粒子としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリ四フッ化エチレン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリカーボネート、ナイロン、シリコン、エポキシ、ポリジメチルシロキサン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリグリコール酸、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド等が挙げられる。

【0023】上記ポリマー微粒子に前記①～⑤の物質を吸着した後に焼成する方法としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、エタノールアミン型樹脂、ポリビニルアミン、ポリビニルチオール等に代表されるキレート樹脂、あるいはポリパーフルオロスルホン酸樹脂、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂、スルホン化ポリイミド樹脂等に代表されるプロトン交換樹脂に、前記①～⑤の物質を吸着させた後に焼成する方法等が挙げられる。

【0024】また、上記中間生成物を吸着することが可能な物質としては、例えば、固形吸着剤であるセピオライト、アタパルジャイト、ゼオライト等の鉱物を粉碎することにより形成することができる。また、上記中間生成物を酸化させる触媒としては、前記酸化物の表面以外にも上記固形吸着剤の表面に前記①～⑤の物質を担持したものも用いることができる。

【0025】さらに、本発明の燃料電池は、二酸化炭素の排出口のセル側に大気圧より高い圧力で作動する可逆開閉弁を設けることが好ましい。これにより燃料電池内に空気が逆流することによる自己放電を防止することができる。

【0026】

【実施例】次に、本発明の実施例を図面に基づき説明する。

【0027】（実施例1）図1は、本発明の燃料電池の

断面図である。本発明の実施例1の燃料電池は、酸素を還元する正極1と、燃料を酸化する負極2と、前記正極1と前記負極2との間に設けられた電解質層3と、3質量%のメタノール水溶液からなる燃料4と、前記燃料4が酸化されることにより生成した二酸化炭素を排出する排出口5とを備えている。また、本発明の燃料電池は、前記燃料4が不完全に酸化されることにより生成した物質であるホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素等を除去する手段として、それらを酸化する触媒6を前記排出口5に設けてある。

【0028】触媒6としては、粒子径1 μ m以下の二酸化ケイ素粒子の表面に粒子径3～5nmの白金粒子を担持して作製した粉末を加圧してペレット化したものを用いた。

【0029】正極1は、多孔度78%、厚さ280 μ mのカーボンペーパーからなる拡散層1aと、粒子径3nmの白金粒子を粒子径30nmのカーボン粒子に担持して形成した厚さ50 μ mの触媒層1bから構成されている。

【0030】正極1は、以下のように作製した。まず、市販の上記白金を担持したカーボンと、エレクトロケミカル社製の商品名“ナフィオン溶液”と、イオン交換水とを混合・攪拌してスクリーン印刷用のインクを作製した。作製したインクの粘度を調整した後、このインクを上記カーボンペーパー上にスクリーン印刷法により印刷して正極を形成した。なお、スクリーン版は180メッシュのものを使用した。

【0031】また、印刷後に乾燥した正極をデュボン社製の商品名“ナフィオン膜”にホットプレスにより接着し、膜-電極接合体を作製した。

【0032】負極2は、多孔度78%、厚さ280 μ mのカーボンペーパーからなる拡散層2aと、粒子径5nmの白金-ルテニウム合金粒子を粒子径30nmのカーボン粒子に担持して形成した厚さ50 μ mの触媒層2bから構成されている。また、負極2の作製は、市販の上記白金-ルテニウム合金粒子を担持したカーボンを用いて正極1の場合とほぼ同様に行った。

【0033】また、図1において、正極1の外側には空気口7を備えた正極集電体8が設けられ、また、負極2の外側には燃料4を供給する燃料供給口9を備えた負極集電体10が設けられている。負極集電体10の外側には燃料4を貯蔵する燃料タンク11が設けられている。また、排出口5は、大気圧より高い圧力で作動する可逆開閉弁12を備えている。負極2と排出口5との間には燃料4の漏液を防止するためのポリテトラフルオロエチレンからなる気液分離膜13が設けられている。なお、14は、シリコンゴムからなるスペーサである。

【0034】（実施例2）前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質であるホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素等を除去する手段として、これらを吸着

する吸着剤を前記排出口に設けたこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明の実施例 2 の燃料電池を作製した。

【0035】吸着剤としては、粒子径 1 μm 以下のセピオライト粒子を加圧してペレット化したものを用いた。

【0036】（実施例 3）前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質であるホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素等を除去する手段として、これらを酸化する触媒と、これらを吸着する吸着剤とを前記排出口 5 に設けたこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明の実施例 3 の燃料電池を作製した。

【0037】触媒としては粒子径 3～5 nm の白金粒子を用い、吸着剤としては粒子径 1 μm 以下のセピオライトを用い、この白金粒子をこのセピオライト粒子の表面に担持した粉末を加圧してペレット化したものを排出口に配置した。

*

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
ホルムアルデヒドの排出量(相対値)	4.3	2.8	1.2	100

【0041】表 1 から明らかなように、本発明の実施例 1～3 は、比較例に比べてホルムアルデヒドの排出量が激減している。また、本発明の実施例 1～3 の中では、触媒を用いた実施例 1 よりも吸着剤を用いた実施例 2 のほうがホルムアルデヒドの排出量が少なく、さらに触媒と吸着剤を併用した実施例 3 が最もホルムアルデヒドの排出量が少なかった。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層と、燃料と、前記燃料が酸化されることにより生成した物質を排出する排出口とを備えた燃料電池であって、前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質を除去する手段を備えることにより、有害な物質を外部に排出しない燃料電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の燃料電池の断面図である。

【符号の説明】

*【0038】（比較例）前記燃料が不完全に酸化されることにより生成した物質であるホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素等を除去する手段を設けないこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例の燃料電池を作製した。

【0039】上記実施例 1～3 および比較例の燃料電池を用いて、10 mA/cm² の電流密度で 3 時間放電を行い、排出口から排出されるホルムアルデヒドの量をガスクロマトグラフィーにより測定した。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 では、比較例の燃料電池から排出されたホルムアルデヒドの量を 100 とした相対値で示した。

【0040】

【表 1】

- | | |
|----|----------|
| 1 | 正極 |
| 20 | 1 a 拡散層 |
| | 1 b 触媒層 |
| 2 | 負極 |
| | 2 a 拡散層 |
| | 2 b 触媒層 |
| 3 | 電解質層 |
| 4 | 燃料 |
| 5 | 排出口 |
| 6 | 触媒 |
| 7 | 空気口 |
| 30 | 8 正極集電体 |
| | 9 燃料供給口 |
| | 10 負極集電体 |
| | 11 燃料タンク |
| | 12 可逆開閉弁 |
| | 13 気液分離膜 |
| | 14 スペース |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.